PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-124874

(43)Date of publication of application : 21.05.1993

51)Int.Cl. C04B 35/80
C01B 31/02
C04B 35/52
C04B 35/54

21)Application number : 03-317495

22)Date of filing : 05.11.1991

(71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD

(72)Inventor : GOTO TAKESHI
YOKOCHI TADASHI

54) METHOD FOR BAKING CARBON FIBER/CARBON HONEYCOMB

57)Abstract:

PURPOSE: To prevent shrinkage and deformation by embedding a honeycomb formed by fixing carbon bers with resin in spherical graphite particles and carbonizing the honeycomb by baking while restraining he movement of the graphite particles.

CONSTITUTION: Sheets of prepreg formed by impregnating liq. resin such as phenolic resin into paper o ptionally oriented carbon fibers are laminated optionally after orientation to produce a precursor of a arbon fiber/carbon honeycomb such as a honeycomb ribbon. This precursor is put in a graphite vessel aving prescribed dimensions and spherical graphite particles having 30-1,000μm average particle iameter is densely filled into the vessel by an amt. enough to embed the precursor in the particles. Abou g/cm2 static pressure is then applied to the top of the precursor in the form of a dropped lid so as to rest ain the movement of the graphite particles and a carbon fiber/ carbon honeycomb having stable imensions is obtd. by baking the precursor at a prescribed temp. in an inert gaseous atmosphere.

EGAL STATUS

Date of request for examination] 04.11.1998

Date of sending the examiner's decision of rejection]

Kind of final disposal of application other than the xaminer's decision of rejection or application onverted registration]

Date of final disposal for application]

Patent number] 3162766

Date of registration] 23.02.2001

Number of appeal against examiner's decision of ejection]

DERWENT-ACC-NO: 1993-200366

DERWENT-WEEK: 200128

COPYRIGHT 2004 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Sintering carbon@ fibre-carbon@ honeycomb - by burying carbon@ fibre honeycomb into granules of spherical graphite, sintering and carbonising

PATENT-ASSIGNEE: MITSUBISHI RAYON CO LTD[MITR]

PRIORITY-DATA: 1991JP-0317495 (November 5, 1991)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP **05124874** A	May 21, 1993	N/A	004	C04B 035/80
JP 3162766 B2	May 8, 2001	N/A	004	C04B 035/80

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 05124874A	N/A	1991JP-0317495	November 5, 1991
JP 3162766B2	N/A	1991JP-0317495	November 5, 1991
JP 3162766B2	Previous Publ.	JP 5124874	N/A

INT-CL (IPC): C01B031/02, C04B035/52 , C04B035/54 , C04B035/80 , C04B035/83

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 05124874A

BASIC-ABSTRACT:

Process comprises burying a honeycomb comprising C fibres fixed with a resin into granules of spherical graphite, and under conditions which confines movement of the spherical graphite, sintering and carbonising the honeycomb.

Pref. spherical granules of graphite has a smooth surface and are 30 - 1000
microns in av. dia. Partic. the graphite granules are those made from soft
carbon, and their movment is controlled by applying static pressure of 1 g/cm2
or more. The C/C honeycomb precursors were ribbons, one comprising 20 g/m2 of
random C fibre sheet impregnated with 60 g/m2 of phenolic resin, and the other
comprising 85% oriented 10 g/m2 C fibre paper impregnated with 30 g/m2 of
phenolic resin, and the resulting prepreg laminated making an angle of +/- 45
deg.

USE/ADVANTAGE - Provides honeycomb sinterings free from shrinkage and deformation

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/1

DERWENT-CLASS: E36 L02

CPI-CODES: E31-N02; L02-H04; L02-H04A;

(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12) **公開特許公報（Ａ）**　(11)特許出願公開番号

特開平5－124874

(43)公開日　平成５年(1993)５月21日

(51)Int.Cl.[5]		識別記号	庁内整理番号	ＦＩ	技術表示箇所
Ｃ０４Ｂ	35/80		Ｂ　7305－4Ｇ		
Ｃ０１Ｂ	31/02	１０１	Ａ　7003－4Ｇ		
Ｃ０４Ｂ	35/52		Ｅ		
	35/54		Ｄ		

審査請求　未請求　請求項の数２(全　４　頁)

(21)出願番号　特願平3－317495

(22)出願日　平成３年(1991)11月５日

(71)出願人　000006035
三菱レイヨン株式会社
東京都中央区京橋２丁目３番19号

(72)発明者　後藤　猛
愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目１番60号
三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内

(72)発明者　横地　忠
愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目１番60号
三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内

(74)代理人　弁理士　吉沢　敏夫

(54)【発明の名称】　炭素繊維／炭素ハニカムの焼成法

(57)【要約】

【目的】　炭素繊維を炭素で固定したハニカムの製造工程における焼成時のハニカムの変形を防止する。

【構成】　炭素繊維が樹脂で固定されたハニカム前駆体を球状黒鉛粒中に埋没し、かつ球状黒鉛粒の移動を拘束した状態で焼成する。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】　炭素繊維が樹脂で固定されたハニカムを焼成して炭素繊維／炭素ハニカムを製造する焼成工程に於て、炭素繊維が樹脂で固定されたハニカムを球状黒鉛粒中に埋設し、かつ、該球状黒鉛粒の移動を拘束した条件下で焼成炭化することを特徴とする炭素繊維／炭素ハニカムの焼成法。

【請求項2】　球状黒鉛粒が表面平滑であり平均粒径が30～1000μであることを特徴とする請求項1の焼成法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、炭素繊維を炭素で固定したハニカムの製造法、特にマトリックスの炭素化工程で発生するハニカムの収縮ないし変形を防止する焼成法に関する。

【0002】

【従来の技術】炭素繊維を炭素で固定したハニカム（以下、C／Cハニカムと称す）の製造は、炭素繊維にエポキシ樹脂、フェノール樹脂等の熱硬化樹脂を含浸せしめた炭素繊維プリプレグシートを、所定のハニカム波型に成型しハニカムリボンを作成、次いでこのハニカムリボンをプリプレグと同一の樹脂で接着積層してハニカムブロックを作成した後、不活性ガス中でマトリックス樹脂を炭化することによって製造されている。

【0003】この不活性ガス中の炭化即ち炭化工程に於て、マトリックス樹脂の炭化に伴う収縮によりハニカムブロックは変形ないし収縮を生じ、必要とされるハニカム形状を維持出来ない現象が発生する。

【0004】この様な収縮、変形を防止する手段としては、単なる変形の場合にはハニカムブロックを一定の容積寸法をもった黒鉛箱で固定することによって防止することが出来るが、収縮を伴う変形については容積寸法を収縮に応じて変化させる必要があり、炭素化に要する極めて高温の熱処理工程では具体的手段となり得なかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、C／Cハニカムの製造に於て収縮及び変形を防止することを目的とする。

【課題を解決するための手段】本発明は、炭素繊維が樹脂で固定されたハニカムを焼成して炭素繊維／炭素ハニカムを製造する焼成工程に於て、炭素繊維が樹脂で固定されたハニカムを球状黒鉛粒中に埋没し、かつ、該球状黒鉛粒の移動を拘束した条件下で焼成、炭化することを特徴とする炭素繊維／炭素ハニカムの焼成法にある。

【0006】以下、本発明の構成を詳述する。本発明の焼成技術が適用されるハニカムは、ハニカムコアー中に黒鉛粒が充填可能なコアーを有するハニカム構造体であるが、以下、代表的な構造を有するハニカムについて説明する。

2

【0007】ハニカムブロックの代表的構造は、図1に示すヘキサゴナルハニカムである。ハニカムのセル1－1は、ハニカムリボン2－1と2－2、ハニカムセル1－2は、ハニカムリボン2－2と2－3によって形成される。

【0008】C／Cハニカムを得るための中間体である炭素繊維を樹脂で固定したハニカムリボンから成るハニカム（以下、C／Cハニカム前駆体と称す）の焼成に於て、炭素繊維が全方向に配向しており、樹脂の炭化に伴う収縮により発生する収縮応力に耐え得るならばハニカムリボンの長手方向及び巾方向の収縮は発生せず、単にセル形状（図1の場合正六角形）の変形が生ずるのみであり、理論的にはハニカムブロックの長手方向（ハニカムリボンの長手方向）の寸法を伸びない様に拘束することによって変形を防止し得る。

【0009】具体的には焼成に伴い正六角形がリボン方向に長い六角形となり、従ってハニカムブロックの巾が減じ、長さが増加し変形を防止する。

【0010】しかし、図1の3－1，3－2の矢印で示された方向にのみ炭素繊維が配向したハニカムリボンから成るC／Cハニカム前駆体は、焼成に際し、ハニカムリボンの長手方向及びリボンの巾方向（ハニカムブロックの高さ方向）に変形（収縮又は伸長の何れか）の余地が残されると同時に前記等方材料と同様な正六角形の変形が生ずる。

【0011】この様な、例えば±45°の繊維配向を有するC／Cハニカム前駆体の焼成時に於て、具体的にはハニカムブロックの巾が減じ、長さが変化しないか若干伸長する寸法挙動を示すことが多いが焼成上りの寸法は極めて不安定である。この様な炭素繊維が配向状態を有する場合本発明の焼成法は特に有効である。

【0012】本発明は、球状黒鉛粒中にハニカムブロックを埋没し、かつ、該球状黒鉛粒の移動を拘束した条件下で焼成炭化することを特徴としている。

【0013】球状物は、自然落下充填と、自然落下充填後軽くたたき締めるタップ充填との差が少く容易に最密充填が可能である。球状物には核となる物質、例えばアルミナ球状体等があるが熱変形が小さく、かつ、反応性のない黒鉛粒、特にソフトカーボンと云われる表面の平滑な球状黒鉛粒が最も好ましい。

【0014】また、その粒径は、最密充填のし易さ、繰返し使用に伴う減量等の理由により、平均粒径30～1000μであることが好ましい。

【0015】しかし、この様な表面が平滑である球状黒鉛粒は僅かな応力で移動し易く、解放された容器内でC／C前駆体を該球状黒鉛粒にハニカムブロックを埋没しても形状変化を防止することは出来ない。

【0016】形状変化を防止するためには、該球状黒鉛粒の移動を阻止する必要があり、具体的には埋没状態に

3

した後、その上部から落し蓋の形式で若干の静圧力を加えることによって、球状黒鉛粒の移動を阻止することが可能となる。

【0017】また、埋没されたC／Cハニカム前駆体より上部にある黒鉛粒の重量を多くして埋没部分の移動を阻止することも可能であり、必ずしも落し蓋を必要とするものではない。黒鉛粒の移動を阻止するための静圧力＊

4

＊はほぼ1g／cm² 以上が必要とされる。

【0018】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を説明する。

（実施例1）表1に示す2種類のC／Cハニカム前駆体を製作した。

【0019】

【表1】

品　種	ハニカムリボンの構成
A	通常の抄紙法により得た20g／m² の無配向炭素繊維紙に60g／m² のフェノール樹脂を含浸したプリプレグからリボンを作成
B	特殊な抄紙法により得た配向度85%，10g／m² の配向性を有する炭素繊維紙に30g／m² のフェノール樹脂を含浸したプリプレグを±45°に積層してリボンを作成

【0020】注1　セルサイズは何れも3／16

2　リボン間の接着は同一フェノール樹脂を使用

3　得られたC／Cハニカム前駆体の密度は0．06g／cm³

【0021】前記2種のC／Cハニカム前駆体を下記の3条件で焼成した。

条件Ⅰ　所定寸法の黒鉛製の箱にC／Cハニカム前駆体を入れ、該前駆体が完全に埋没するに十分な球状黒鉛粒（日本カーボン社製　ICB10020）をタップ充填し、その上部より1g／cm² の落し蓋をした。　※

20※【0022】条件II（比較例）　上記黒鉛製の箱に入れて、黒鉛粒を充填せず。

条件III（比較例）　C／Cハニカム前駆体の巾方向、長さ方向を黒鉛製ブロックで移動止めを実施。

【0023】焼成温度は何れもピーク温度2000℃、加熱時間48時間

上記3条件の焼成を行って得たC／Cハニカムの前駆体寸法に対する寸法変化を表2に示す。

【0024】

【表2】

前駆体記号	焼成条件					
	条件Ⅰ		条件Ⅱ		条件Ⅲ	
	リボン方向	幅方向	リボン方向	幅方向	リボン方向	幅方向
A	0	0	+4．7	−30．5	0	−24．7
B	0	0	+2．5	−21．3	0	−20．1

表2において数字は何れも原寸法に対する%で−は収縮、＋は伸びを表す。

【0025】

【発明の効果】本発明の焼成法を用いることによってC／Cハニカム焼成工程に於て安定した原寸法を維持出来★50

★ることが可能となった。

【図面の簡単な説明】

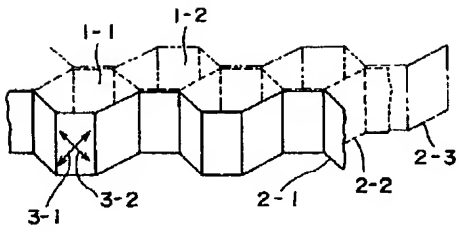
【図1】ハニカムの代表的構造であるヘキサゴナルハニカムの構造を示す見取図である。

【符号の説明】

5　　6

1　ハニカムセル　　2　ハニカムリボン

【図１】



* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2.**** shows the word which can not be translated.
3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]
[0001]
[Industrial Application] This invention relates to the calcinating method for preventing the contraction thru/or deformation of a honeycomb which generates a carbon fiber at the manufacturing method of the honeycomb fixed w carbon, especially the carbonization process of a matrix.
[0002]
[Description of the Prior Art] Manufacture of the honeycomb (a C/C honeycomb is called hereafter) which fixed the carbon fiber with carbon casts the carbon fiber prepreg sheet which made heat-curing resin, such as an epoxy resin a phenol resin, sink into a carbon fiber to a predetermined honeycomb wave type, and the honeycomb ribbon is manufactured by carbonizing matrix resin in inert gas, after carrying out the adhesion laminating of this honeycomb ribbon by the same resin as prepreg subsequently and creating a honeycomb block, creation and.
[0003] The phenomenon in which a honeycomb block produces deformation thru/or contraction by contraction accompanying carbonization of matrix resin, and the honeycomb configuration needed cannot be maintained occurs the carbonization in this inert gas, i.e., a carbonization process.
[0004] Although it could prevent by fixing a honeycomb block with a graphite box with a fixed volume dimension a means to prevent such contraction and deformation in mere deformation, it is necessary to change a volume dimensio according to contraction about the deformation accompanied by contraction, and could not become a concrete means the very hot heat treatment process which carbonization takes.
[0005]
[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention aims at preventing contraction and deformation in manufacture of a C/C honeycomb.
[Means for Solving the Problem] This invention is in the method of calcinating the carbon fiber / carbon honeycomb characterized by calcinating and carbonizing under the conditions which the carbon fiber was buried into the nodular graphite grain in the honeycomb fixed by resin, and restrained migration of this nodular graphite grain in the baking process which calcinates the honeycomb to which the carbon fiber was fixed by resin, and manufactures a carbon fiber / carbon honeycomb.
[0006] Hereafter, the configuration of this invention is explained in full detail. Although the honeycomb to which the baking technique of this invention is applied is a honeycomb structure object which has the core which can be filled with a graphite grain into a honeycomb core, it explains hereafter the honeycomb which has typical structure.
[0007] The typical structure of a honeycomb block is a hexagonal honeycomb shown in drawing 1 . The honeycomb ribbon 2-1, and 2-2 and the honeycomb cel 1-2 are formed for the cel 1-1 of a honeycomb of the honeycomb ribbon and 2-3.
[0008] The honeycomb which consists of the honeycomb ribbon which fixed the carbon fiber which is an intermedia product for obtaining a C/C honeycomb by resin The carbon fiber is carrying out orientation in all the directions in baking of (calling a C/C honeycomb precursor hereafter). If the contraction stress generated by contraction accompanying carbonization of resin can be borne, contraction of the longitudinal direction of a honeycomb ribbon a a cross direction will not be generated. it is only that deformation of a cel configuration (in the case of drawing 1 forward hexagon) only arises, and is theoretically inelastic in the dimension of the longitudinal direction (longitudina direction of a honeycomb ribbon) of a honeycomb block -- deformation can be prevented by restraining like.
[0009] A forward hexagon specifically turns into a hexagon long in the direction of a ribbon with baking, therefore t width of a honeycomb block decreases, die length increases, and deformation is prevented.
[0010] However, on the occasion of baking, deformation of the same forward hexagon as direction ingredients, such the above, produces the C/C honeycomb precursor which consists only in the direction shown by 3-1 of drawing 1 , the arrow head of 3-2 of the honeycomb ribbon in which the carbon fiber carried out orientation at the same time the room of deformation (any of contraction or expanding are they?) is left behind to the longitudinal direction of a

honeycomb ribbon, and the cross direction (the height direction of a honeycomb block) of a ribbon.
[0011] Although whether die length's changing by being such, for example, the width of a honeycomb block specifically decreasing at the time of baking of a C/C honeycomb precursor which has **45-degree fiber orientation, and the dimension behavior elongated a little are shown in many cases, the dimension after baking is very unstable. When such a carbon fiber has an orientation condition, especially the method of calcinating this invention is effectiv
[0012] This invention is characterized by carrying out baking carbonization under the conditions which were buried the honeycomb block into the nodular graphite grain, and restrained migration of this nodular graphite grain.
[0013] A difference with the tap restoration which strikes a spherical object lightly after natural fall restoration and natural fall restoration, and is fastened is easily possible for the closest packing few. Although the matter used as a nucleus, for example, an alumina spherule etc., is one of spherical objects, heat deformation is small, and a graphite grain without reactivity, especially a nodular graphite grain with the smooth front face called soft carbon are the mos desirable.
[0014] Moreover, as for the particle size, it is desirable that it is mean particle diameter 30-1000micro by the reasons the loss in quantity accompanying repetition use in the ease of carrying out of the closest packing etc.
[0015] However, even if it is easy to move the nodular graphite grain with such a smooth front face with slight stress and it is buried [precursor / C/C] in this nodular graphite grain in a honeycomb block within the released container, cannot prevent form status change-ization.
[0016] In order to prevent form status change-ization, after preventing migration of this nodular graphite grain and specifically changing into a flasking condition, it becomes possible by dropping from the upper part and applying so static pressure in the form of a lid to prevent migration of a nodular graphite grain.
[0017] Moreover, it is also possible to make [many] weight of the graphite grain above the buried C/C honeycomb precursor, and to prevent migration of a flasking part, it not necessarily drops, and does not need a lid. The static pressure for preventing migration of a graphite grain is about 1 g/cm2. The above is needed.
[0018]
[Example] Hereafter, an example is given and this invention is explained.
(Example 1) Two kinds of C/C honeycomb precursors shown in Table 1 were manufactured.
[0019]
[Table 1]

品　種	ハニカムリボンの構成
A	通常の抄紙法により得た２０ｇ／ｍ² の無配向炭素繊維紙に６０ｇ／ｍ² のフェノール樹脂を含浸したプリプレグからリボンを作成
B	特殊な抄紙法により得た配向度８５%，１０ｇ／ｍ² の配向性を有する炭素繊維紙に３０ｇ／ｍ² のフェノール樹脂を含浸したプリプレグを±４５° に積層してリボンを作成

[0020] notes 1 Each cell size is 3/162. The adhesion between ribbons is use 3 about the same phenol resin. The consistencies of the obtained C/C honeycomb precursor are 0.06 g/cm3 [0021]. Said two sorts of C/C honeycomb precursors were calcinated on the three following conditions.
Conditions I A C/C honeycomb precursor is put into the box made from the graphite of a predetermined dimension, this precursor carries out tap restoration of enough nodular graphite grains (Nippon Carbon Co., Ltd. make ICB1002 to be buried completely, and it is 1 g/cm2 from the upper part. It covered with the dropping lid.
[0022] Conditions II (example of a comparison) It puts into the box made from the above-mentioned graphite, and is not filled up with a graphite grain.
Conditions III (example of a comparison) A detent is carried out for the cross direction of C / C honeycomb precurso and the die-length direction with the block made from a graphite.
[0023] Each burning temperature shows the dimensional change to the peak temperature of 2000 degrees C, and the precursor dimension of the C/C honeycomb which performed baking of the above-mentioned 3 conditions for heatin time 48 hours, and was obtained in Table 2.
[0024]
[Table 2]

前駆体記号	焼成条件					
	条件 I		条件 II		条件 III	
	リボン方向	幅方向	リボン方向	幅方向	リボン方向	幅方向
A	0	0	+4.7	−30.5	0	−24.7
B	0	0	+2.5	−21.3	0	−20.1

In Table 2, - expresses contraction and + expresses elongation with % [as opposed to the Hara dimension in each figure].

[0025]

[Effect of the Invention] It became possible by using the method of calcinating this invention for the Hara dimension stabilized in the C/C honeycomb baking process to be maintainable.

[Translation done.]